

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172391

(P2001-172391A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 77/42		C 0 8 G 77/42	2 H 0 0 6
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	X 4 H 0 4 9
7/10		7/10	W 4 J 0 3 5
C 0 8 F 230/08		C 0 8 F 230/08	4 J 1 0 0
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-357008

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999. 12. 16)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤澤 和彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 横田 満

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 下山 直樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

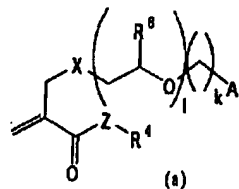
(54) 【発明の名称】 モノマー、ポリマー及びそれを用いた眼用レンズ

(57) 【要約】

【課題】それを重合して得られるポリマーが高酸素透過性で、かつ高い水濡れ性を有するモノマー、およびそれを用いたポリマーを得る。

【解決手段】(1) 下記一般式(a)で表されるモノマー。

【化1】



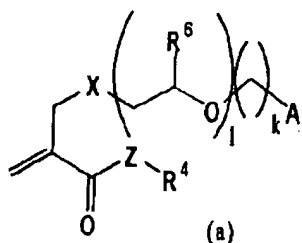
Aはシロキサニル基を表す。R⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれた置換基を表す。XはO、SおよびN-Yから選ばれた基を表す。YはH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置

換基を表す。ZはN-R⁵、OおよびSから選ばれた基を表す。R⁵はH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。[R⁴とR⁵は互いに結合してNを含む環を形成してもよい。]kは1～20の整数を表す。lは0から3の整数を表す。R⁶はHまたはメチル基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(a)で表されるモノマー。

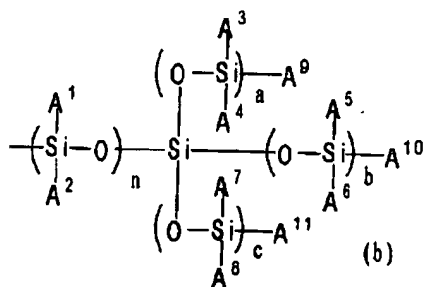
【化1】



Aはシロキサニル基を表す。R⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれた置換基を表す。XはO、SおよびN-Yから選ばれた基を表す。YはH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。ZはN-R⁵、OおよびSから選ばれた基を表す。R⁵はH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。R⁴とR⁵は互いに結合してNを含む環を形成してもよい。kは1～20の整数を表す。lは0から3の整数を表す。R⁶はHまたはメチル基を表す。

【請求項2】シロキサニル基が下記式(b)で表される置換基であることを特徴とする請求項1記載のモノマー。

【化2】



【式(b)中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。nは0～200の整数を表し、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～200の整数を表す。ただしn=a=b=c=0の場合は除く。】

【請求項3】一般式(a)において、Aがトリス(トリメチルシロキシ)シリル基、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基から選ばれた置換基であることを特徴とする請求項1又は2記載のモノマー。

【請求項4】一般式(a)において、XがOを表すこと

を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のモノマー。

【請求項5】一般式(a)において、Aがトリス(トリメチルシロキシ)シリル基、あるいはビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル基を表し、XおよびZがOを表し、kが3～5を表し、lが0～1を表し、R⁶がHを表すことを特徴とする請求項4に記載のモノマー。

【請求項6】請求項1～5いずれかに記載のモノマーを重合成分として含むことを特徴とするポリマー。

【請求項7】請求項6記載のポリマーを用いてなる眼用レンズ。

【請求項8】請求項6記載のポリマーを用いてなるコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はモノマー及びポリマーに関するもので、該モノマーおよびポリマーはコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、眼用レンズ用モノマーとして、ケイ素基を有するモノマーが知られている。

【0003】例えば、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレートが眼用レンズ用モノマーとして広く用いられている。この3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレートを重合して得られるポリマーは高酸素透過性という特長を有するが、水濡れ性に劣るため、例えばコンタクトレンズとして使用した場合、装着感が悪いという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、それを重合して得られるポリマーが高酸素透過性で、かつ高い水濡れ性を有するモノマーおよびそれを用いたポリマー、眼用レンズ、コンタクトレンズを提供することを目的とする。

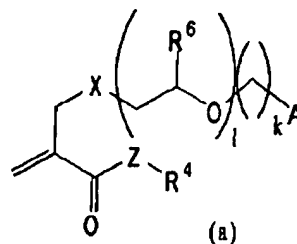
【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は下記の構成を有する。

(1) 下記一般式(a)で表されるモノマー。

【0006】

【化3】



【0007】Aはシロキサニル基を表す。R⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれた置換基を表す。XはO、SおよびN-Yから選ばれた基を表す。YはH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。ZはN-R⁵、OおよびSから選ばれた基を表す。R⁵はH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。[R⁴とR⁵は互いに結合してNを含む環を形成してもよい。]kは1～20の整数を表す。lは0～3の整数を表す。R⁶はHまたはメチル基を表す。

(2) 上記(1)項に記載のモノマーを重合成分として含むことを特徴とするポリマー。

(3) 上記(2)項に記載のポリマーを用いてなる眼鏡レンズ。

(4) 上記(2)項に記載のポリマーを用いてなるコンタクトレンズ。

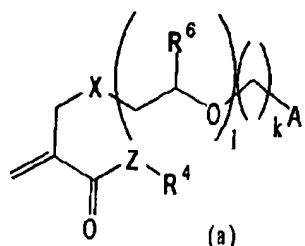
【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0009】本発明のモノマーは下記の構成を有する。下記一般式(a)で表されるモノマー。

【0010】

【化4】



【0011】Aはシロキサニル基を表す。

【0012】R⁴はそれぞれ独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基から選ばれた置換基を表す。

【0013】XはO、SおよびN-Yから選ばれた基を表す。

【0014】YはH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。ZはN-R⁵、OおよびSから選ばれた基を表す。

【0015】R⁵はH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。R⁴とR⁵は互いに結合してNを含む環を形成して

もよい。

【0016】kは1～20の整数を表す。

【0017】lは0～3の整数を表す。

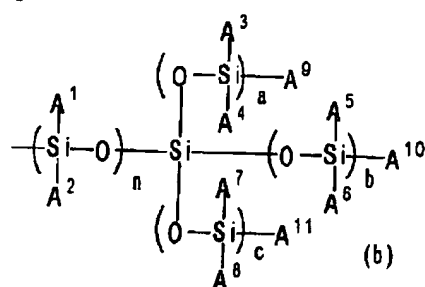
【0018】R⁶はHまたはメチル基を表す。以下、式(a)における各置換基について説明する。

【0019】Aはシロキサニル基を表す。

【0020】本明細書におけるシロキサニル基とは、少なくとも1つのSi-O-Si結合を有する基を表す。シロキサニル基としては下記式(b)で表される置換基が原料の入手しやすさや合成の容易さの点で好ましく使用される。

【0021】

【化5】



【0022】式(b)中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。nは0～200の整数を表し、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～20の整数を表す。ただしn=a=b=c=0の場合は除く。式(b)中、A¹からA¹¹はそれぞれが独立にH、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができる。これらの中で最も好ましいのはメチル基である。

【0023】式(b)中、nは0～200の整数であるが、好ましくは0～50、さらに好ましくは0～10である。a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～20の整数であるが、好ましくはa、b、cがそれぞれ互いに独立に0～5の整数である。n=0の場合、好ましいa、b、cの組み合わせはa=b=c=1、a=b=1かつc=0である。

【0024】式(b)で表される置換基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものはトリス(トリメチルシロキシ)シリル基、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基、ポリジメチルシロキサン基、ポリメチルシロキサン基、ポリコーメチルシロキサン-ジメチルシロキサン基などである。

【0025】式(a)中、R⁴はH、置換されていてもよ

いアルキル基、および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表すが、その好適な例としてはH、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-エトキシエチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル基などであり、中でも好ましいのはメチル基、エチル基、2-メトキシエチル基である。

【0026】式(a)中、XはO、SおよびN-Yから選ばれた基を表すが、得られるモノマーの重合活性の点から最も好ましいのはOである。

【0027】式(a)中、XがN-Yの場合、YはH、置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表すが、その好適な例としてはH、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、メトキシカルボニルメチル基、メト

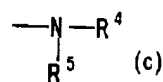
キシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基などであり、中でも好ましいのはH、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシカルボニルメチル基である。

【0028】式(a)中、ZがN-R⁵の場合、R⁵はH、置換されていてもよいアルキル基、および置換されていてもよいアリール基から選ばれた置換基を表すが、その好適な例としてはH、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基などであり、中でも好ましいのはH、メチル基、エチル基、フェニル基である。

【0029】式(a)中、ZがN-R⁵の場合、R⁵とR⁴は互いに結合してNを含む環を形成してもよいが、その場合、下記構造(c)で示される部分の具体例としては、

【0030】

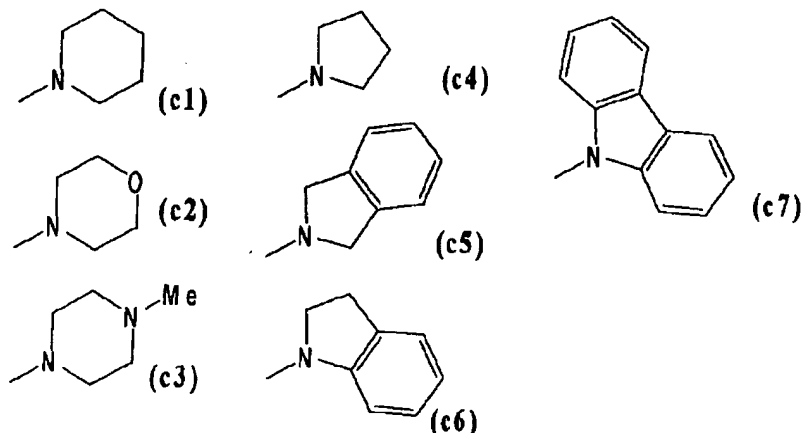
【化6】



【0031】や、下記式(c1)~(c7)を挙げることができる。

【0032】

【化7】



【0033】kは1~20の整数を表すが、高酸素透過性を得るためには、好ましくは1~7であり、合成の容易さについても考慮に入れると、最も好ましくは3~5である。

【0034】lは0~3の整数を表すが、高酸素透過性を得るためには、好ましくは0~1である。

【0035】R⁶はHまたはメチル基を表すが、原料入手の容易さの点で好ましいのはHである。

【0036】本発明のモノマーは分子内にエステル基、アミド基およびチオエステル基から選ばれた置換基を少なくとも1つ有しており、この置換基を改質処理することにより、得られるポリマー表面の水濡れ性を向上させ

ることができる。本発明のポリマーは一般式(a)で表されるモノマーを単独で重合して得ることも、他のモノマーと共重合して得ることも可能である。他のモノマーと共重合する場合の共重合モノマーとしては、共重合さえ可能であれば何ら制限はなく(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基、及び他の重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有するモノマーを使用することができる。

【0037】以下、その例をいくつか挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、メチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレ

ート類、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマーなどである。

【0038】本発明のポリマーにおいては、良好な機械物性が得られ、消毒液や洗浄液に対する良好な耐性が得られるという意味で、1分子中に2個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを共重成分として用いることが好ましい。1分子中に2個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーの共重合比率は0.1重量%以上が好ましく、0.3重量%以上がより好ましく、0.5重量%以上がさらに好ましい。

【0039】本発明のポリマーにおける一般式(a)で表されるモノマーの(共)重合比率は、高酸素透過性と高親水性を両立させるという点から30~100重量%、より好ましくは40~99重量%、最も好ましくは50~95重量%である。

【0040】本発明のポリマーは、紫外線吸収剤や色素、着色剤などを含むものでもよい。また重合性基を有する紫外線吸収剤や色素、着色剤を共重合した形で含有してもよい。

【0041】本発明のポリマーを(共)重合により得る際は、重合をしやすいするために過酸化剤やアゾ化合物に代表される熱重合開始剤や、光重合開始剤を添加することが好ましい。熱重合を行う場合は、所望の反応温度に対して最適な分解特性を有するものを選択して使用する。一般的には10時間半減期温度が40℃~120℃のアゾ系開始剤および過酸化剤系開始剤が好適である。光重合開始剤としてはカルボニル化合物、過酸化剤、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、および金属塩などを挙げることができる。これらの重合開始剤は単独または混合して用いられ、およそ1重量%くらいまでの量で使用される。

【0042】本発明のポリマーを(共)重合により得る際は、重合溶媒を使用することができる。溶媒としては有機系、無機系の各種溶媒が適用可能であり特に制限はない。例を挙げれば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、tert-ブタノールなどの各種アルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種グリコールエー

テル系溶媒であり、これらは単独あるいは混合して使用することができる。

【0043】本発明のポリマーの重合方法、成形方法としては通常の方法を使用することができる。たとえば一旦、丸棒や板状に成形し、これを切削加工等によって所望の形状に加工する方法、モールド重合法、及びスピニングキャスト法などである。一例として本発明のポリマーをモールド重合法により得る場合について、次に説明する。

【0044】モノマー組成物を一定の形状を有する2枚のモールドの空隙に充填する。そして光重合あるいは熱重合を行ってモールドの形状に賦型する。モールドは樹脂、ガラス、セラミックス、金属等で製作されているが、光重合の場合は光学的に透明な素材が用いられ、通常は樹脂またはガラスが使用される。ポリマーを製造する場合には、多くの場合、2枚の対向するモールドにより空隙が形成されており、その空隙にモノマー組成物が充填されるが、モールドの形状やモノマーの性状によってはポリマーに一定の厚みを与えかつ充填したモノマー組成物の液もれを防止する目的を有するガスケットを併用してもよい。空隙にモノマー組成物を充填したモールドは、続いて紫外線のような活性光線を照射されるか、オープンや液槽に入れて加熱されて重合される。光重合の後に加熱重合したり、逆に加熱重合後に光重合する両者を併用する方法もあり得る。光重合の場合は、例えば水銀ランプや捕虫灯を光源とする紫外線を多く含む光を短時間(通常は1時間以下)照射するのが一般的である。熱重合を行う場合には、室温付近から徐々に昇温し、数時間ないし数十時間かけて60℃~200℃の温度まで高めていく条件が、ポリマーの光学的な均一性、品位を保持し、かつ再現性を高めるために好まれる。本発明のポリマーは、種々の方法で改質処理を行うことができる。表面の水濡れ性を向上させるためには、該改質処理を行うことが好ましい。

【0045】ポリマーの具体的な改質方法としては、電磁波(光を含む)照射、プラズマ照射、蒸着およびスパッタリングなどケミカルベーパーデポジション処理、加熱、塩基処理、酸処理、その他適当な表面処理剤の使用、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの改質手段の中で、簡便であり好ましいのは塩基処理である。

【0046】塩基処理の一例としては、ポリマーを塩基性溶液に接触させる方法、ポリマーを塩基性ガスに接触させる方法等が挙げられる。そのより具体的な方法としては、例えば塩基性溶液にポリマーを浸漬する方法、ポリマーに塩基性溶液または塩基性ガスを噴霧する方法、ポリマーに塩基性溶液をヘラ、刷毛等で塗布する方法、ポリマーに塩基性溶液をスピニングコート法やディップコート法などを挙げることができる。最も簡便に大きな改質効果が得られる方法は、ポリマーを塩基性溶液に浸漬す

る方法である。

【0047】ポリマーを塩基性溶液に浸漬する際の温度は特に限定されないが、通常 $-50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲内で行われる。作業性を考えれば $-10^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲がより好ましく、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ が最も好ましい。ポリマーを塩基性溶液に浸漬する時間については、温度によっても最適時間は変化するが、一般には100時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内が最も好ましい。接触時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるばかりでなく、酸素透過性の低下や機械物性の低下などの悪影響が出る場合がある。

【0048】塩基としてはアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、各種炭酸塩、各種ホウ酸塩、各種リン酸塩、アンモニア、各種アンモニウム塩、各種アミン類などが使用可能である。

【0049】塩基性溶液の溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、クロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。中でも経済性、取り扱いの簡便さ、および化学的安定性などの点で水が最も好ましい。溶媒としては、2種類以上の物質の混合物も使用可能である。

【0050】本発明において使用される塩基性溶液は、塩基性物質および溶媒以外の成分を含んでいてもよい。本発明において、ポリマーは、塩基処理の後、洗浄により塩基性物質を除くことができる。

【0051】洗浄溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレ

ングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、クロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。

【0052】洗浄溶媒としては、2種類以上の溶媒の混合物を使用することもできる。洗浄溶媒は、溶媒以外の成分、例えば無機塩類、界面活性剤、および洗浄剤を含有してもよい。

【0053】該改質処理は、ポリマー全体に対して行ってもよく、例えば表面のみに行うなどポリマーの一部のみに行ってもよい。表面のみに改質処理を行った場合にはポリマー全体の性質を大きく変えることなく表面の水濡れ性のみを向上させることができる。

【0054】本発明のポリマーは水濡れ性は純水に対する動的接触角（前進時、浸漬速度 0.1 mm/秒 ）が 70° 以下が好ましい。酸素透過性は、酸素透過係数 $[\text{ml (STP) cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}]$ は 9.0×10^{-11} 以上が好ましい。本発明のポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適である。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

〔測定方法〕本実施例における各種測定は、以下に示す方法で行った。

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル

日本電子社製のE X 270型を用いて測定した。溶媒にクロロホルム-dを使用した。

(2) 動的接触角

サンプルとして、 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 程度のサイズのフィルム状のものを使用し、レスカ社製のWET-6000型を用いて、純水に対する前進時の動的接

触角を測定した。浸漬速度は0.1mm/sec、浸漬深さは7mmとした。

(3) 酸素透過係数

理化精機工業社製の製科研式フィルム酸素透過率系を用いて35℃の水中共にフィルム状サンプルの酸素透過係数を測定した。

(4) 引張弾性率

サンプルとして、中央付近の幅5mm程度のサイズのアレイ型のフィルム状のものを使用し、(株)東洋ボールドウィン製のテンシロンRTM100型を用いて測定した。引張速度は100mm/minとし、つかみ間距離は5mmとした。

(5) 含水率

サンプルとして10mm×10mm×0.2mm程度のサイズのフィルム状のものを使用した。サンプルを真空乾燥器で40℃、16時間乾燥し、サンプルの重量(Wd)を測定した。その後、純水に浸漬して40℃恒温槽に一晩以上において含水させた後、表面水分をキムワイプで拭き取って重量(Ww)を測定した。次式にて含水率を求めた。

【0056】

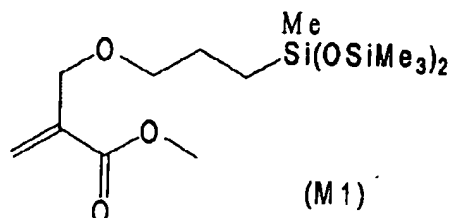
$$\text{含水率}(\%) = 100 \times (Ww - Wd) / Ww$$

〔実施例1〕モノマーの合成-1

(1) 100mLのナスフラスコにヘプタメチル-3-(3-ヒドロキシプロピル)トリシロキサン6.17g(22mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5mL、トリエチルアミン6.69g(66mmol)、p-メトキシフェノール(MEHQ)を少量加え、α-ブロモメタクリル酸メチル10.74g(60mmol)を0℃で滴下し、100℃で18時間加熱した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を減圧下で留去した。得られた留分をシリカゲルカラムに通した後、減圧蒸留を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0ppm付近(3H)、0.1ppm付近(24H)、0.4ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M1)で表されるモノマーであることを確認した。

【0057】

〔化8〕



(M1)

【0058】〔実施例2〕モノマーの合成-2

(1) 滴下ロート、塩化カルシウム乾燥管をつけた200mLのナスフラスコにアリルアルコール30g(0.52mol)を加え、0℃で攪拌しながらヘキサメチルジシラザン41.58g(0.26mol)を滴下した。反応溶液を室温で5時間攪拌した後、減圧下でアンモニアを除去した。得られた液体をそのまま次の反応に用いた。

(2) 300mLのナスフラスコに上記(1)で得た液体57.43g(0.44mol)、トルエン100mL、BHT97mg(0.44mmol)、トリス(トリメチルシロキシ)シラン130.79g(0.44mol)、塩化白金酸(IV)六水和物228mg(0.44mol)を加え、80℃で24時間加熱した。反応溶液を酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分に酢酸/メタノール1/1溶液を加え、室温で15分放置した。溶液を酢酸エチルで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で4回洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分を減圧蒸留し無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.5ppm付近(2H)にピークが検出されたことから下式(M2)で表される化合物であることを確認した。

【0059】

〔化9〕

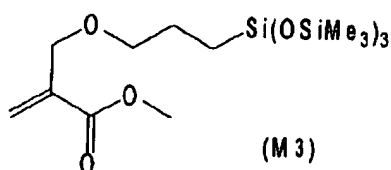


(M2)

【0060】(3) 100mLのナスフラスコに上記(2)で得た式(M2)17.74g(50mmol)、DMF30mL、トリエチルアミン16.70g(165mmol)、MEHQ6.2mg(0.05mmol)を加え、α-ブロモメタクリル酸メチル26.85g(150mmol)を0℃で滴下した。反応溶液を100℃で24時間加熱した。反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を減圧下で留去した。得られた留分をシリカゲルカラムに通した後、減圧蒸留を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M3)で表されるモノマーであることを確認した。

【0061】

〔化10〕

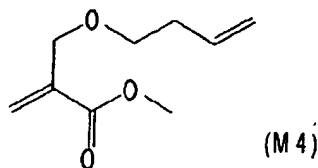


【0062】〔実施例3〕モノマーの合成-3

(1) 200mLのナスフラスコに3-ブテン-1-オール60g、トリエチルアミン18.7g (0.18mol)、MEHQ 21mgを加え、 α -ブロメタクリル酸メチル30g (0.17mol)を0℃で滴下した。反応溶液を100℃で24時間加熱した。反応溶液を濾過して沈殿を除去した後、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた液体を減圧蒸留し、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、2.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.1ppm付近(2H)、5.3ppm付近(2H)、5.9ppm付近(2H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M4)で表されるモノマーであることを確認した。

【0063】

【化11】



【0064】(2) 50mLのナスフラスコに上記

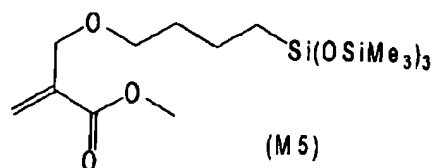
(1)で得た式(M4)を1g (6.4mmol)、トルエン5mL、BHT1.4mg、トリクロロシラン0.87g (6.4mmol)、塩化白金酸(IV)六水和物3.3mgを加え、室温で2時間攪拌した。反応溶液の溶媒を減圧下で留去し、得られた留分を減圧蒸留し透明の液体を得た。

(3) 上記(2)で得られた液体をトリメチルメトキシシラン3.88g (38.4mmol)と混合したものを、水10mL、メタノール5mL、ヘキサン5mLの混合溶液に0℃で滴下した。反応溶液を室温で16時間攪拌した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた液体を減圧蒸留し無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、2.4ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M5)で表されるモノマーであることを確認した。

した。

【0065】

【化12】

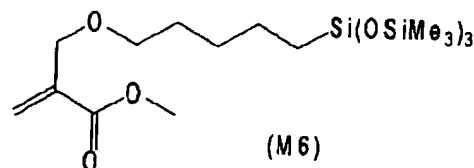


【0066】〔実施例4〕モノマーの合成-4

3-ブテン-1-オールの代わりに4-ペンテン-1-オールを用いて、実施例3と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(4H)、2.4ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M6)で表されるモノマーであることを確認した。

【0067】

【化13】

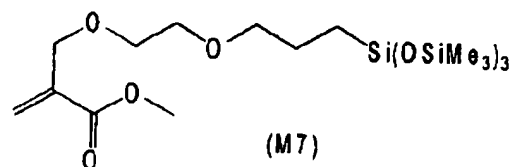


【0068】〔実施例5〕モノマーの合成-5

3-ブテン-1-オールの代わりに、エチレングリコールモノアリルエーテルを用いて、実施例3と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.6ppm付近(4H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M7)で表されるモノマーであることを確認した。

【0069】

【化14】



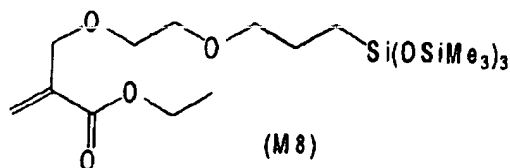
【0070】〔実施例6〕モノマーの合成-6

α -ブロメタクリル酸メチルの代わりに α -ブロメタクリル酸エチルを用い、3-ブテン-1-オールの代

わりに、エチレングリコールモノアリルエーテルを用いて、実施例3と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.2ppm付近(3H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.6ppm付近(4H)、3.7ppm付近(3H)、4.2ppm付近(4H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M8)で表されるモノマーであることを確認した。

【0071】

【化15】

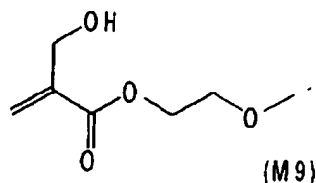


【0072】〔実施例7〕モノマーの合成-7

(1) 50mLのナスフラスコにアクリル酸メトキシエチル130g(1mol)、35%ホルムアルデヒド水溶液86g(1mol)、MEHQ120mg(1mmol)、30%トリメチルアミン水溶液99g(0.5mol)を加え、60℃で2時間撹拌した。反応溶液を酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した後、減圧蒸留で精製して無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、2.6ppm付近(1H)、3.4ppm付近(3H)、3.6ppm付近(2H)、4.3ppm付近(4H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M9)で表されるモノマーであることを確認した。

【0073】

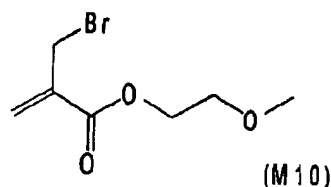
【化16】



【0074】(2) 200mLのナスフラスコに上記(1)で得られたα-ヒドロキシメタクリル酸メトキシエチル、ジエチルエーテルを加え、三臭化リンを0℃で滴下し、室温で3時間撹拌した後、0℃で水500mLを加えた。反応溶液をヘキサンで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分を減圧蒸留し無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、3.4ppm付近(3H)、3.6ppm付近(2H)、4.2ppm付近(2H)、4.4ppm付近(2H)、6.0ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M10)で表されるモノマーであることを確認した。

【0075】

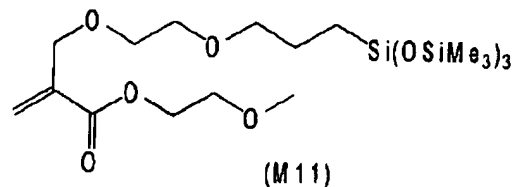
【化17】



【0076】(3) α-ブロモメタクリル酸メチルの代わりに上記(2)で得られたα-ブロモメタクリル酸メトキシエチルを用い、3-ブテン-1-オール代わりにエチレングリコールモノアリルエーテルを用いて、実施例3と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.4ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(5H)、3.6ppm付近(6H)、4.2ppm(2H)、4.3ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M11)で表されるモノマーであることを確認した。

【0077】

【化18】

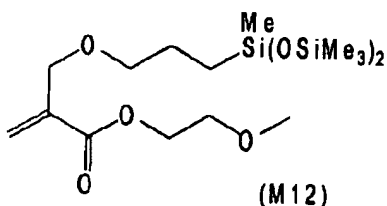


【0078】〔実施例8〕モノマーの合成-8

α-ブロモメタクリル酸メチルの代わりに上記実施例7(2)で得られたα-ブロモメタクリル酸メトキシエチルを用いて、実施例1と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0ppm付近(3H)、0.1ppm付近(24H)、0.4ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(5H)、3.6ppm(2H)、4.0ppm(2H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M12)で表されるモノマーであることを確認した。

【0079】

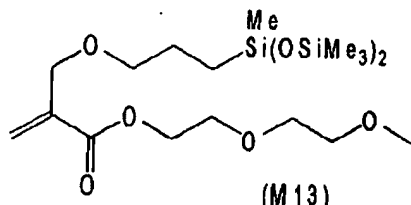
【化19】



【0080】〔実施例9〕モノマーの合成－9
エチレングリコールモノメチルエーテルの代わりに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを用いて、実施例5と同様の合成を行い、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0ppm付近(3H)、0.1ppm付近(24H)、0.4ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(5H)、3.6ppm(6H)、4.0ppm(2H)、4.2ppm付近(2H)、5.9ppm付近(1H)、6.3ppm付近(1H)にピークが検出されたことから下式(M13)で表されるモノマーであることを確認した。

【0081】

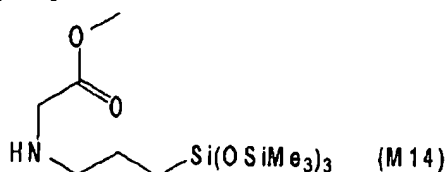
【化20】



【0082】〔実施例10〕モノマーの合成－10
(1) 100mLナスフラスコに3-[トリメチルシリロキシ]シリル]プロピルアミン35.4g、トリエチルアミン10.1gを加え、水浴中でブromo酢酸メチルを滴下した。反応溶液を1時間攪拌した後、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分を減圧蒸留し、無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、2.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)にピークが検出されたことから下式(M14)で表される化合物であることを確認した。

【0083】

【化21】

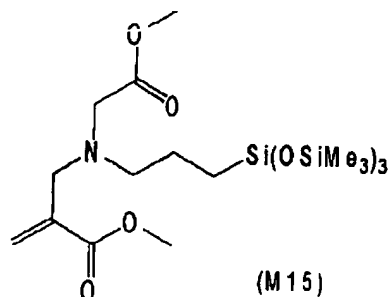


【0084】(2) 50mLナスフラスコに上記(1)で得た式(M14)4.3g、トリエチルアミン1.0g、テトラヒドロフラン10mLを加え、室温でα-ブromometacrylate

リル酸メチルを滴下し、1時間攪拌した。得られた反応溶液を酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分をシリカゲルカラムで精製し、無色透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.5ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、2.6ppm付近(2H)、3.4ppm付近(2H)、3.7ppm付近(3H)にピークが検出されたことから下式(M15)で表されるモノマーであることを確認した。

【0085】

【化22】

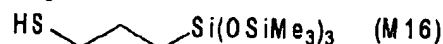


【0086】〔実施例11〕モノマーの合成－11

(1) 1Lの三口フラスコにヘキサン50g、メタノール50g、水100gを加え、0℃で3-トリメチルシリロキシプロピルチオール64.8gとクロロトリメチルシラン215.1gの混合溶液を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、15~25℃で2時間攪拌した。反応液は2層に分かれるので、分液ロートにより上層を分取し、これを飽和炭酸水素ナトリウムで2回、飽和食塩水で1回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。減圧蒸留により精製し、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.6ppm付近(2H)、1.6ppm付近(2H)、2.4ppm付近(2H)にピークが検出されたことから下式(M16)で表される化合物であることを確認した。

【0087】

【化23】

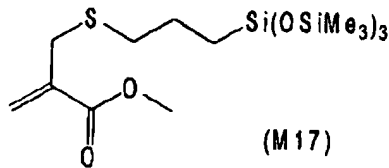


【0088】(2) 200mLナスフラスコに上記(1)で得た式(M16)を24.5g、α-ブromometacrylate 13.0g、トルエン25mLを加え、0℃でトリエチルアミン7.4gをトルエン50mLと混合した溶液を滴下し、室温で72時間攪拌した。得られた反応溶液を酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を留去した。得られた留分をシリカゲルカラムで精製し、透明の液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1ppm付近(27H)、0.6

ppm付近 (2H)、1.6ppm付近 (2H)、2.4ppm付近 (2H)、3.4ppm付近 (2H)、3.8ppm付近 (3H)、5.6ppm付近 (1H)、6.2ppm付近 (1H) にピークが検出されたことから下式 (M17) で表されるモノマーであることを確認した。

【0089】

【化24】



【0090】〔実施例12〕モノマーの重合-1
実施例1で得た式(M1)の化合物(15重量部)、アクリル酸3-トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(45重量部)、N-ビニルピロリドン(30重量部)、N-ビニルホルムアミド(10重量部)、メタクリル酸ビニル(0.5重量部)、グロキュア1173(CIBA社、0.5重量部)を混合し撹拌した。均一で透明なモノマー混合物が得られた。このモノマー混合物をアルゴン雰囲気下で脱気した。窒素雰囲気下のグローブボックス中で透明樹脂(ポリ4-メチルペンテン-1)製のコンタクトレ

ンズ用モールドに注入し、捕虫灯を用いて光照射(1mW/cm²、10分間)して重合し、レンズ状サンプルを得た。

【0091】得られたレンズ状サンプルを水和処理した後、1M水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、25℃で4時間改質処理を行った。改質処理後、純水に浸漬し、超音波洗浄機による洗浄(5分間)を2回行った。純水は洗浄が終了するたびに交換した。

【0092】得られたサンプルは透明で濁りがなかった。このサンプルを水和処理したときの酸素透過係数は $115 \times 10^{-11} \text{ ml (STP) cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ 、動的接触角は63°であり、高い透明性、高酸素透過性および水濡れ性を有していた。

〔実施例13~20〕モノマーの重合-2~9
実施例2~9で得たモノマーを実施例12と同様の方法で重合させた。得られたポリマーはいずれも透明で濁りがなかった。これらのサンプルを水和処理したときの酸素透過係数 $[\times 10^{-11} \text{ ml (STP) cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}]$ および動的接触角[°]は下表の通りであり、どのポリマーも高い透明性、酸素透過性および水濡れ性を有していた。

【0093】

【表1】

	色	酸素透過係数	動的接触角
実施例13	透明	125	65
実施例14	透明	121	67
実施例15	透明	119	68
実施例16	透明	118	63
実施例17	透明	117	64
実施例18	透明	113	63
実施例19	透明	98	66
実施例20	透明	113	64

【0094】

【発明の効果】本発明により、それを重合して得られる

ポリマーが高酸素透過性で、かつ高い水濡れ性を有するモノマーが提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
G02C 7/04

識別記号

FI
G02C 7/04

テ-73-ド' (参考)

(72)発明者 中村 正孝
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

F ターム(参考) 2H006 BB05 BB07
4H049 VN01 VP01 VQ19 VQ35 VQ49
VQ78 VR21 VR22 VR42 VR43
VU20 VW02
4J035 BA05 CA01K CA01M CA02K
CA022 CA10M CA101 CA13M
CA132 CA18M CA182 CA22M
CA26M CA262 FB01 GA02
GB01 GB04 GB08 LB20
4J100 AB03Q AB07Q AE18P AJ01Q
AJ02Q AJ08Q AL03Q AL08Q
AL75Q AM19Q AN01Q AN05P
AP01P AQ08Q BA02P BA04P
BA12P BA15P BA16P BA16Q
BA20P BA35P BA53P BA80P
BA80Q BC65P CA01 CA03
CA04 JA33